

**PROCEDE DE PRODUCTION D'ESSENCES A HAUT INDICE D'OCTANE A PARTIR
D'UNE COUPE C5/C6 UTILISANT UNE UNITE DE SEPARATION PAR MEMBRANE**

Domaine de l'invention :

La présente invention décrit un procédé amélioré de production de bases d'essence à haut indice d'octane à partir de charge hydrocarbonée ayant essentiellement de 4 à 8
5 atomes de carbone et contenant typiquement une majorité de paraffines, le dit procédé associant un réacteur d'isomérisation, une séparation par distillation suivie d'une séparation par membrane. Le terme "en majorité", ou "majoritairement" signifie, selon l'invention, que le pourcentage poids est d'au moins 50%, et de préférence au moins 60%, alors que l'expression "quantité notable" signifie au moins 20% poids et de
10 préférence au moins 30% poids, et l'expression "essentiellement" signifie au moins 80%, et de préférence au moins 90% poids. Une coupe C_n signifie, selon l'invention, une coupe comprenant essentiellement des hydrocarbures à n atomes de carbone; Une coupe C_n+ signifie, selon l'invention, une coupe comprenant essentiellement des hydrocarbures à au moins n atomes de carbone;

15 L'invention se place dans le contexte de la production d'essences à haut indice d'octane.

De ce point de vue, et compte tenu des limitations en composés aromatiques imposées par la nouvelle réglementation (actuellement en Europe 42 % en volume d'aromatiques), il est nécessaire que les hydrocarbures constituant l'essence
20 contiennent des paraffines ramifiées dans les teneurs les plus importantes possibles. Les indices d'octane des paraffines dépendent beaucoup du type d'isomère, comme l'indiquent les valeurs de l'indice d'octane recherche (RON) et de l'indice d'octane moteur (MON) de différents composés hydrocarbonés données dans le tableau ci-dessous :

25

Paraffines	normal octane (nC8)	normal heptane (nC7)	méthyl heptane (mono C8)	méthyl hexane (mono C7)	diméthyl hexane (di C8)	diméthyl pentane (di C7)	triméthyl butane (tri C7)	triméthyl pentane (tri C8)
RON	< 0	0	21-27	42-52	55-76	80-93	112	100-109
MON	< 0	0	23-39	23-39	56-82	84-95	101	96-100

Les abréviations "mono", "di" et "tri" désignent respectivement les paraffines à 1 ramification (1 carbone tertiaire), 2 ramifications ou di branchées (comprenant soit 2 atomes de carbone tertiaire, soit un atome de carbone quaternaire), et les paraffines à
30 3 branchements ou tri branchées. Dans la suite du texte, on entend par paraffines multibranchées des paraffines présentant au moins deux degrés de ramifications (par

exemple C6 di-branchés = paraffines à 6 atomes de carbone au total, à deux ramifications).

L'indice d'octane de la coupe C5-C6 de l'essence issue de la distillation du pétrole brut est généralement compris entre 60 et 75, c'est à dire largement inférieur aux normes en vigueur.

Le procédé généralement utilisé pour augmenter l'indice d'octane de la coupe C5-C6 est l'isomérisation qui permet de transformer les normales paraffines à faible nombre d'octane en paraffines branchées à nombre d'octane élevé.

La réaction d'isomérisation étant limitée par un équilibre thermodynamique, il reste toujours une certaine proportion de normales paraffines en sortie du réacteur d'isomérisation qui limite l'indice d'octane de l'isomérat produit (effluent de l'unité d'isomérisation) à des valeurs généralement comprises entre 80 et 90.

Art antérieur :

La solution généralement utilisée pour augmenter l'indice d'octane des isomérats consiste à recycler les composés à bas indice d'octane (normales paraffines, et de préférence également paraffines mono branchées à 6 atomes de carbone) non converties en tête du réacteur d'isomérisation, après les avoir séparées de l'isomérat.

Plusieurs techniques de séparations sont utilisées et connues de l'homme de l'art. Ainsi on peut utiliser les propriétés d'adsorption différentielles des normales et des iso paraffines sur un tamis moléculaire adapté.

Ainsi les brevets US-4,210,771 et EP-0 524 047 décrivent des procédés associant une isomérisation et une séparation par adsorption en phase gaz permettant de recycler l'ensemble des normales paraffines en tête du réacteur d'isomérisation.

On trouve également des brevets tel que le brevet US 5,602,291 qui proposent de recycler à la fois les normales paraffines, mais aussi les paraffines mono branchées à 6 atomes de carbone, ce qui permet d'obtenir un indice d'octane de l'isomérat encore amélioré.

Tous ces procédés sont basés sur l'utilisation de procédés d'adsorption bien connus de l'homme de l'art tels que le procédé PSA ("Pressure Swing Adsorption" qu'on peut traduire par procédé d'adsorption à variation de pression) ou le procédé dit à contre courant simulé (CCS), ou lit mobile simulé.

Une autre possibilité pour effectuer la séparation des normales paraffines en sortie du réacteur d'isomérisation est d'utiliser une colonne à distiller appelée dé-isohexaniseur (DIH) qui permet de recycler spécifiquement le normal hexane et les

mono branchées en C6 au réacteur d'isomérisation. On peut aussi utiliser plusieurs colonnes de distillation successives.

Le brevet EP-1 205 460 décrit un procédé de séparation d'un flux contenant au moins du 2 et 3 méthylpentane, du 2,2 et 2,3 diméthylbutane, de l'isopentane, du méthylcyclopentane, du cyclohexane et des hydrocarbures en C7+ en trois effluents utilisant une colonne à paroi (séparative) interne; le premier flux contenant du 2 et 3 méthylpentane en soutirage de la seconde zone de fractionnement de la colonne à paroi interne, le second flux contenant le 2,2 et au moins une partie du 2,3 diméthylbutane ainsi que l'isopentane extrait à une extrémité de la colonne, et le troisième flux contenant le méthylcyclopentane, le cyclohexane et les C7+ en fond de la colonne à paroi interne.

Néanmoins, ce procédé, moins coûteux que les procédés d'adsorption, présente l'inconvénient de ne pas recycler le normal pentane qui se retrouve en tête du déisohexaniseur en mélange avec l'isopentane, ce qui diminue significativement l'indice d'octane de l'isomérisat.

Le brevet US-5,146,037 fait état de l'utilisation d'une technologie PSA pour extraire le normal pentane du distillat d'un déisohexaniseur. Les procédés de type PSA nécessitent toutefois des investissements relativement élevés de par la complexité de leur fonctionnement et des frais de maintenance notables.

En effet, ces procédés fonctionnent selon une alternance, à fréquence élevée, d'étapes d'adsorption (d'une durée généralement comprise entre une minute et une heure suivant les procédés, et la quantité d'adsorbant mise en œuvre), et d'étapes de régénération, à pression plus faible.

De plus, il est difficile avec des procédés de type PSA de s'adapter à une variation dans le débit ou dans la composition de la charge ou encore au vieillissement du tamis, de manière à maintenir des performances identiques, par exemple en terme de RON.

Présentation de l'invention:

La figure 1 représente un exemple de schéma global du procédé selon l'invention avec ses éléments principaux : l'unité d'isomérisation, la colonne de stabilisation, le déisohéxaniseur et l'unité de séparation par membrane.

La figure 2 donne une représentation schématique des différents modes de mise en œuvre du gaz de balayage au niveau de l'unité de séparation par membrane.

La figure 3 correspond à un schéma de l'unité de séparation par membrane d'une variante dans laquelle le gaz de balayage est constitué d'hydrocarbures recyclables à l'unité d'isomérisation.

La figure 4 correspond à un schéma de l'unité de séparation par membrane d'une
5 variante dans laquelle le gaz de balayage est constitué d'incondensables.

La figure 5 correspond à un schéma de l'unité de séparation par membrane d'une variante dans laquelle le gaz de balayage est constitué d'hydrocarbures non recyclables à l'unité d'isomérisation.

L'invention concerne un procédé de production d'essence à haut indice d'octane (par
10 exemple celui représenté sur la figure 1) à partir d'une charge hydrocarbonée ayant majoritairement de 5 à 7 atomes de carbone, contenant une majorité de normales paraffines, iso-paraffines, et composés naphthéniques, et, corrélativement, une minorité de composés aromatiques, dans lequel on introduit dans une unité d'isomérisation (1) une partie au moins de la charge et/ou de la charge après
15 séparation d'une partie au moins des paraffines branchées, et l'on récupère un effluent (C) enrichi en paraffines multi-branchées, on envoie l'effluent (C) dans une colonne de stabilisation (2) d'où l'on sort en tête des gaz légers (D) comprenant des hydrocarbures ayant moins de 5 atomes de carbone, et en fond un flux (E) qui est envoyé dans une colonne de distillation appelée dé-isohexaniseur (3), de laquelle on
20 extrait au moins deux flux :

- a) en tête un flux (H) contenant majoritairement, ou essentiellement, un mélange de normal pentane d'isopentane et de paraffines en C6 di-branchées,
- b) en soutirage latéral ou en fond, un flux (G) comprenant majoritairement, ou essentiellement, du normal hexane et des paraffines en C6 mono-branchées, qui
25 est, au moins en partie, recyclé à l'unité d'isomérisation (1) et/ou envoyé vers une zone de stockage et de mélange de naphta pétrochimique,
- c) optionnellement, en fond de colonne, un flux (F) contenant une majorité de paraffines branchées en C7, cyclohexane, et naphènes, et dans lequel le flux de tête (H) est dirigé au moins en partie vers une unité de séparation (4) par au moins
30 une membrane sélective vis à vis de la séparation normal pentane/isopentane, de laquelle on extrait un rétentat (J) appauvri en normal pentane, contenant en majorité ou essentiellement de l'isopentane et des paraffines en C6 di-branchées, qui est dirigé vers une zone de stockage et de mélange d'essence, et un perméat (I) comprenant une quantité notable, ou une majorité de normal pentane, qui, au moins
35 en partie, est recyclé à l'unité d'isomérisation (1) et/ou envoyé vers une zone de stockage et de mélange de naphta pétrochimique. Le terme "zone de stockage et de

mélange" est plus connu sous sa traduction anglo-saxonne: "pool", et désigne une zone de stockage et de mélange avec d'autres constituants, pour former un produit commercial (par exemple de l'essence pour le pool essence). Le terme "naphta pétrochimique" désigne une charge de vapocraquage.

5

La charge hydrocarbonée est parfois introduite au moins en partie au niveau de la colonne de stabilisation (2), et/ou au niveau du dé-isohexaniseur (3), afin de réduire l'alimentation de l'unité d'isomérisation. On utilise avantageusement, au niveau de l'unité de séparation par membrane (4) un gaz de balayage du perméat comprenant
10 un hydrocarbure et/ou un mélange d'hydrocarbures, ce gaz pouvant également contenir de l'hydrogène, et l'on récupère un mélange comprenant cet ou ces hydrocarbures avec le perméat, en sortie de l'unité de séparation par membrane, que l'on recycle au moins en partie à l'unité d'isomérisation et/ou que l'on envoie vers la zone de stockage et de mélange (pool) de naphta pétrochimique

15

On utilise typiquement, comme gaz de balayage, des paraffines peu ou pas ramifiées, pour favoriser la perméation du normal pentane à travers la membrane, comme il sera expliqué ci-après.

Selon l'une des variantes préférées du procédé selon l'invention, le gaz de balayage du perméat utilisé au niveau de l'unité de séparation par membrane comprend une
20 partie au moins du flux G, qui comprend typiquement du normal hexane et des hexanes monobranchés (ainsi typiquement qu'une petite quantité de 2,3 diméthylbutane, difficilement séparable). On réalise ainsi une intégration poussée perméation/distillation, en utilisant des paraffines peu ou pas ramifiées récupérées
25 par distillation pour aider la perméation du normal pentane à travers la membrane.

Selon une autre variante préférée, réalisant un autre mode d'intégration avantageux, le gaz de balayage du perméat utilisé au niveau de l'unité de séparation par membrane comprend un gaz riche en hydrogène utilisé en série pour le balayage de la membrane puis la dilution de la charge d'isomérisation. La même boucle
30 d'hydrogène, avec typiquement un compresseur unique, a alors un double rôle fonctionnel, d'aide au balayage de la membrane et de dilution à l'hydrogène au niveau de l'isomérisation (fonction d'aide à l'isomérisation et protection du catalyseur). La boucle de recyclage englobe alors typiquement l'unité de séparation membranaire et l'unité d'isomérisation. On peut aussi, alternativement, utiliser une
35 partie ou la totalité de l'hydrogène utilisé pour l'isomérisation comme gaz de balayage de la séparation membranaire en passage direct, sans recyclage.

De façon avantageuse, on peut utiliser une pression opératoire du perméat, au niveau de la séparation membranaire, légèrement supérieure (par exemple de 0,001 à 0,2 MPa) à la pression d'entrée de l'isomérisation pour alimenter l'isomérisation directement, par écoulement naturel (sans dépressurisation ni repressurisation), de
5 préférence sans condensation d'hydrocarbures.

Le gaz de balayage utilisé au niveau de l'unité de séparation par membrane fonctionne souvent à courant croisé ou à contre courant multiétagé ou non.

La séparation par membrane peut être de type à perméation de vapeur (rétentat et perméat vapeur) ou à pervaporation (rétentat liquide, perméat vapeur). Elle peut
10 aussi utiliser un procédé membranaire hyperbare de type hyperfiltration, nanofiltration ou osmose inverse.

On peut par exemple utiliser une membrane à base de zéolithes de type MFI et/ou ZSM-5, natives ou ayant été échangées avec des ions du groupe constitué par les ions : H⁺; Na⁺; K⁺; Cs⁺; Ca⁺; Ba⁺

15 On peut aussi utiliser une membrane à base de zéolithe(s) de type LTA, ou une membrane polymère, ou composite constituée de polymères et d'au moins un matériau inorganique.

Les paraffines linéaires extraites, dans le procédé selon l'invention, de l'unité de
20 séparation par membrane, c'est à dire essentiellement le normal pentane, sont de préférence recyclées, en partie ou en totalité, vers la section d'isomérisation de manière à être converties en des composés à degré de branchement supérieur, ayant un meilleur indice d'octane.

Selon une variante alternative de l'invention, ces paraffines linéaires peuvent être
25 envoyées pour mélange à une zone de stockage et de mélange (pool) de naphta pétrochimique utilisé pour le vapocraquage. Les paraffines linéaires et/ou monobranchées donnent en effet de très bons rendements en éthylène par vapocraquage, supérieurs de plusieurs points à ceux d'un naphta conventionnel. L'invention concerne également une base de vapocraquage comprenant, en majorité
30 ou essentiellement, du normal hexane et des hexanes mono branchés, ou bien du normal pentane, du normal hexane et des hexanes mono branchés, ces composés étant produits par le procédé selon l'invention. On peut aussi utiliser ces paraffines linéaires et/ou monobranchées (comprises dans le flux (G) et/ou dans le perméat) en partie comme base de vapocraquage, et en partie en recyclage à l'isomérisation.

Description détaillée de l'invention:

Un schéma typique de mise en œuvre du procédé selon l'invention est représenté à la figure 1:

- 5 Un flux (A) de charge, par exemple une coupe C5/C6/C7 est additionnée d'un flux (I) de recyclage, comprenant majoritairement, et généralement essentiellement du normal pentane, du normal hexane, et des hexanes mono-branchés. Il peut comprendre aussi de petites quantités de 2- méthylpentane. Le flux résultant (B) est isomérisé dans une unité d'isomérisation (1), de laquelle il sort un effluent (C) qui
- 10 alimente une colonne de stabilisation (2). L'isomérisation est conduite en présence d'un flux d'hydrogène, non représenté. La colonne (2) produit en tête un gaz léger (D) comprenant essentiellement des hydrocarbures à au plus 4 atomes de carbone et de l'hydrogène résiduel, et en fond un flux (E), après addition optionnelle d'une autre partie (A') de la charge. Le flux (E) alimente un dé-isohexaniseur (3) à paroi
- 15 interne, pour produire trois flux : en tête un flux (H) composé principalement ou essentiellement des pentanes (iso et normal) et de la plus grande partie des hexanes di-branchés (le 2,2 et le 2,3-diméthylbutane); un flux soutirage latéral (G) composé principalement ou essentiellement de normal hexane et d' hexanes mono-branchés (2 et 3-méthyl-pentane); enfin en fond un flux (F) composé principalement
- 20 ou essentiellement de paraffines branchées en C7, de cyclohexane, et de naphtènes (et optionnellement de petites quantités de benzène). Ce flux (F) peut avantageusement alimenter le pool essence de la raffinerie car son indice d'octane est acceptable. Le flux de tête (H) est alimenté à l'unité de séparation (4) par membrane sélective (4), utilisant le soutirage latéral (G), après vaporisation, comme
- 25 gaz de balayage. L'hydrogène de l'isomérisation peut être alimenté à ce niveau. L'unité de séparation (4) permet d'obtenir un rétentat (J) très pauvre en normal pentane, et composé en majorité, ou essentiellement par de l'isopentane et des hexanes di-branchés. Cette coupe d'octane élevé est envoyée au pool essence. Le flux (I) de perméat, qui comprend le gaz de balayage, est recyclé à l'isomérisation.
- 30 Les éléments essentiels pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention sont détaillés ci-après:

Unité d'isomérisation:

- Les procédés d'isomérisation de coupes comprenant le plus souvent des paraffines à 5 et 6 atomes de carbone, et pouvant parfois comprendre des paraffines à 4 et/ou
- 35 7 voire 8 atomes de carbone sont bien connus de l'homme du métier. Ils utilisent généralement un catalyseur choisi parmi trois types de catalyseurs différents :

- les catalyseurs de type Friedel et Crafts, tels que les catalyseurs contenant du chlorure d'aluminium, qui sont utilisés à basse température (environ 20 à 130°C),
- 5 - les catalyseurs bifonctionnels métal/support à base de métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments (Handbook of Chemistry and Physics, 45^{ème} édition, 1964-1965) déposés sur alumine, typiquement de platine (souvent de 0,25 à 0,4 % poids de platine), et contenant généralement un halogène, par exemple du chlore et/ou du fluor, qui sont utilisés à des températures moyennes (environ 110°C
10 à 160°C) lorsqu'ils contiennent un halogène, ou à des températures élevées (350°C à 550°C) sinon. Les brevets US-2,906,798, US-2,993,398, US-3,791,960, US-4,113,789, US-4,149,993, US-4,804,803 décrivent, par exemple, ce type de catalyseurs, On peut citer aussi d'autres brevets qui ont pour objet des catalyseurs monométalliques à base de platine déposé sur une alumine halogénée, et leur
15 utilisation dans des procédés d'isomérisation des paraffines normales: Le brevet US-3,963,643, qui impose un traitement par un composé de type Friedel et Crafts suivi par un traitement avec un composé chloré comportant au moins deux atomes de chlore, ce traitement s'appliquant plus particulièrement aux hydrocarbures à chaîne linéaire contenant de 4 à 6 atomes de carbone. Le brevet US-5,166,121 décrit un
20 catalyseur comprenant de l'alumine gamma mise en forme sous forme de billes et comportant entre 0,1 et 3,5 % poids d'halogène sur le support. La teneur en halogène, de préférence en chlore, déposée sur le support est donc relativement faible. d'autres catalyseurs contiennent de 5 à 12% poids de chlore. Les catalyseurs comprenant un halogène nécessitent le pré traitement de la charge car ils sont très
25 sensibles aux poisons et en particulier à l'eau. Ils sont, de plus, relativement plus difficiles à mettre en œuvre, requérant souvent l'injection d'un composé halogéné, ce qui est générateur de corrosion. Les procédés à catalyseur de type platine sur alumine chlorée sont souvent opérés soit en phase gazeuse, avec un rapport molaire hydrogène sur hydrocarbures (H₂/HC) supérieur à 0,5 par exemple 0,8
30 (souvent avec recyclage d'hydrogène); sous une pression d'environ 2 MPa, soit en phase mixte, avec H₂/HC inférieur à 0,1 par exemple 0,05 voire moins (souvent sans recyclage d'hydrogène) et une pression d'environ 3 MPa.
- les catalyseurs zéolithiques bifonctionnels comprenant un métal du groupe VIII
35 déposé sur une zéolithe, qui sont utilisés à des températures élevées (de 250°C à 350°C). Ces catalyseurs conduisent à l'obtention d'un mélange d'hydrocarbures

ayant un indice d'octane amélioré mais moins bon que celui obtenu par les procédés utilisant les catalyseurs cités ci-dessus, cependant ils présentent l'avantage d'être plus faciles à mettre en oeuvre et plus résistants aux poisons. Leur faible acidité ne permet pas de les employer pour l'isomérisation du n-butane. Ces catalyseurs
5 présentent l'avantage d'être très faciles à mettre en oeuvre, et d'être résistants aux poisons tels que le soufre et l'eau, ce qui évite un pré traitement de la charge. Ils sont également fréquemment utilisés. Le brevet US-4,727,217 décrit ce type de catalyseurs.

10 Les procédés actuels d'isomérisation des paraffines contenant 5 et 6 atomes de carbone utilisent souvent des catalyseurs de type alumine chlorée comprenant du platine, qui sont des catalyseurs à haute activité. Ces procédés sont utilisés sans recyclage (en anglais "once through"), ou avec un recyclage partiel après fractionnement des paraffines normales non converties, par exemple par
15 distillation(s) ou encore avec un recyclage total après passage sur des systèmes de tamis moléculaires en phase liquide. Ces procédés conduisent à l'obtention d'une base pour carburants ne contenant souvent pas ou peu d'aromatiques (généralement moins de 20 % poids, et le plus souvent moins de 2 % poids), et dont l'indice d'octane recherche (RON) est généralement compris entre 82 et 88.

20 L'invention n'est pas limitée à un catalyseur, et/ou à un procédé d'isomérisation de paraffines légères particulier(s), mais peut être utilisée avec tout type de catalyseur et tout procédé. On pourra notamment utiliser un procédé avec une pression opératoire comprise entre 0,1 et 10 MPa, une température comprise entre 90 et 400
25 °C, un rapport molaire H₂/HC compris entre 0,001 et 3, et tout type de catalyseur d'isomérisation de paraffines légères, en phase gazeuse, mixte, ou liquide, avec ou sans recyclage d'hydrogène, en une ou plusieurs étapes, avec tout type de charge comprenant des quantités notables (par exemple de 30 à 95 %) poids de paraffines ayant de 4 à 8 atomes de carbone, bornes comprises. Les paraffines peuvent
30 provenir de coupes de distillation directe de pétrole, et/ou de craquage (cracking catalytique fluide, vapocraquage, cokéfaction retardée ou en lit fluidisé, viscoréduction), avec ou sans hydrogénation préalable, et/ou de réformage catalytique, et/ou de synthèse Fischer-Tropsch.

Dé-isohexaniseur :

Le dé-isohexaniseur est souvent, notamment lorsque la charge est une charge classique (typiquement C5/C6 essentiellement, à teneur en benzène inférieure à 2 % poids) une colonne de distillation classique à une entrée et deux sorties, l'une en tête
5 (essentiellement C5 + [C6 di-branchés]) et l'autre en fond (principalement normal hexane et C6 monobranchés).

On peut également utiliser une colonne de distillation à paroi(s) séparative(s) interne(s) de laquelle sont soutirés au moins trois flux : (H) en tête, (G) en soutirage latéral, et (F) en fond. On trouvera une description détaillée de ce type de colonne à
10 parois internes, par Howard Rudd, dans le supplément de la revue "The Chemical Engineer" (L'Ingénieur chimiste), Editeur: "Institution of Chemical Engineers", Davis Building, 165-171 Railway Terrace, Rugby, Warwickshire CV21 3HQ, Angleterre, du 27 Août 1992. On peut aussi se référer au brevet EP-1 205 460. Cette option technique peut notamment être utilisée lorsqu'on isomérisé une charge comprenant
15 des hydrocarbures en C7.

Unité de séparation par membrane sélective :

Le procédé selon l'invention met en œuvre au moins une zone d'isomérisation et au moins une section de séparation comportant plusieurs unités dont l'une au moins
20 fonctionne avec une membrane.

La séparation par membrane présente de nombreux avantages:

Le principe de la séparation par membrane est basée sur une sélectivité de forme et/ou de taille des molécules. On peut utiliser, selon l'invention, tout type de membrane présentant une sélectivité, typiquement de forme, entre les paraffines
25 légères linéaires et les paraffines légères branchées (ayant 5 ou 6 atomes de carbone), et notamment toute membrane présentant une sélectivité notable ou importante vis à vis de la séparation isopentane/normal pentane. On utilise typiquement des membranes présentant un rapport vitesse de perméation du normal pentane sur vitesse de perméation de l'isopentane supérieur à 3, de façon préférée
30 supérieur à 8, par exemple compris entre 8 et 1000.

Un procédé membranaire, qu'il s'agisse de la pervaporation, de la perméation (en phase) vapeur, de l'hyperfiltration ou de l'osmose inverse, de la nanofiltration, peut avantageusement remplacer la séparation par distillation dans le cas de séparation d'isomères dont les points d'ébullition sont très proches. En effet, la séparation
35 d'isomères par distillation nécessite la mise en œuvre d'un important pouvoir séparateur qui va se traduire par un grand nombre de plateaux théoriques et

d'importantes quantités d'énergie de condensation et de rebouillage, alors que la séparation membranaire n'entraîne qu'une consommation énergétique très faible. Par définition, l'osmose inverse, aussi appelée hyperfiltration, est un transport de matière sélectif en phase liquide induit par une différence de pression mécanique à travers une membrane de diamètre équivalent de pores moyen inférieur à 1,5 nanomètre, et la nanofiltration est un transport de matière sélectif en phase liquide induit par une différence de pression mécanique à travers une membrane de diamètre équivalent de pores moyen compris entre 0,8 et 8 nanomètres.

Un autre avantage des techniques membranaires est la modularité, car on peut ajuster la pureté du rétentat ou le débit de charge traité grâce à la surface de membrane mise en œuvre, ou par le nombre de modules mis en œuvre, sans augmenter la consommation énergétique et la consommation d'utilités.

Cette modularité permet également de gérer le remplacement ou la régénération in situ de modules membranaires (par exemple pour des raisons de vieillissement du matériau) sans arrêt de la production.

Il est donc naturel d'envisager de remplacer la technique conventionnelle de séparation des paraffines linéaires (par distillation(s)) par une séparation par membrane sélective. Une telle séparation permet de séparer simultanément aussi bien les paraffines linéaires en C5 (normal pentane) que celles en C6 (normal hexane), les membranes connues ayant une sélectivité importante normal/iso aussi bien pour les paraffines en C5 que C6. Le demandeur a cependant trouvé un procédé mettant en œuvre une combinaison particulière d'étapes séparatives : distillation/séparation membranaire, présentant, de façon surprenante, des avantages importants vis-à-vis de chacune de ces deux techniques séparatives considérées séparément :

L'utilisation d'une membrane permet de diminuer fortement la consommation énergétique par rapport à un procédé effectuant un fractionnement complet par distillations, incluant un dépentaniseur (distillation normal pentane/isopentane). Par rapport à un fractionnement complet par membrane, la partie distillation permet l'élimination ou généralement le recyclage de paraffines en C6 monobranchées dont l'indice d'octane est limité. La combinaison des deux séparations selon l'invention permet donc de réduire la consommation énergétique d'une séparation entièrement par distillations, tout en conservant une excellente efficacité en terme d'indice d'octane de l'isomérat.

Suivant le type de membrane choisie, la charge en entrée de l'étape de séparation membranaire peut être sous forme liquide, vapeur, mixte liquide/vapeur, ou

supercritique. Côté perméat, on choisit une phase liquide, mixte liquide/vapeur, ou de préférence vapeur.

Une séparation par membrane de type perméation vapeur (phase vapeur côté perméat et rétentat) est en effet particulièrement bien adaptée pour réaliser la

5 séparation n/iso paraffines décrite dans cette invention.

Le perméateur à membrane (séparateur membranaire) est alors opéré en phase gazeuse, la pression absolue côté rétentat étant comprise entre 0,1 et 10 MPa et, de façon préférée, entre 0,5 et 3 MPa.

Ces paramètres doivent être coordonnés, pour l'obtention d'une phase vapeur.

10 La température côté rétentat est typiquement comprise entre 50 et 500°C et de façon préférée entre 150 et 350°C. L'écart de température entre perméat et rétentat doit de préférence être minimisé car le matériau constituant le support de la membrane est sensible aux gradients de température.

La perméation par membrane est un procédé de séparation à la fois simple, fiable

15 car ne mettant pas en jeu de pièces mécaniques mobiles, et économique.

C'est un procédé continu, ce qui implique des coûts de maintenance plus faibles qu'une technologie PSA.

Il existe différents arrangements et possibilités de mise en œuvre de ces modules afin d'optimiser le flux de matière au travers de la membrane et la sélectivité.

20 Il est connu de l'homme de l'art que, pour améliorer le flux au travers de la membrane, il faut maximiser la force motrice qui provoque le transfert de matière au travers de la membrane qui dépend directement de la différence de pression partielle des espèces chimiques entre le perméat et le rétentat.

Dans cette optique, il est possible d'abaisser la pression du perméat sous la

25 pression atmosphérique par mise sous vide partiel jusqu'à une valeur comprise souvent entre 0,01 et 0,09 MPa.

En effet, en abaissant la pression totale côté perméat, on maximise l'écart de pression partielle des espèces qui perméent, notamment le normal pentane.

Une autre façon d'améliorer encore le flux à travers la membrane consiste à utiliser

30 un gaz de balayage qui agit comme diluant du perméat ce qui a pour effet d'abaisser la pression partielle côté aval. Le rapport des débits molaires charge sur gaz de balayage est typiquement compris entre 0,1 et 100 et de façon préférée entre 0,3 et 10.

Ce gaz de balayage peut être injecté à co-courant du rétentat, ou bien à contre

35 courant, ou encore à courant croisé.

Il est également possible d'effectuer plusieurs étages de balayage.

Les schémas de principe de ces différents écoulements sont présentés en figure 2.

En fonction de la présence ou non de gaz de balayage et de sa nature, le schéma du procédé peut varier. Ces variantes ne changent pas la nature de l'invention, car elles n'influencent que sur le circuit de balayage, et non sur l'arrangement structurel et fonctionnel du procédé selon l'invention.

Les principales variantes concernant la nature et l'organisation du gaz de balayage sont les suivantes :

- a) Le gaz de balayage peut comprendre des hydrocarbures à 5, 6, 7 atomes de carbone, de préférence enrichi en normales paraffines que l'on peut envoyer comme charge à l'isomérisation avec le perméat (principalement n-pentane). Il est alors préférable que la pression côté perméat soit basse, par exemple inférieure à 0,3 MPa, ou à 0,2 MPa, ou même subatmosphérique, pour que ces n-paraffines ne diffusent pas, ou très peu, vers le rétentat, ce qui serait contraire à l'objectif recherché.
- Dans une variante préférée, ce gaz de balayage comprend une partie ou la totalité du soutirage latéral du DIH noté (G) sur la figure 1, ou du soutirage de fond (G) lorsque la colonne ne comprend que 2 sorties, ce soutirage (G) comprenant typiquement une majorité, ou au moins 80 % poids, ou essentiellement du normal hexane et des C6 monobranchés.
- Selon la figure 3, le flux (G) d'hydrocarbures dit de balayage est vaporisé et chauffé dans l'échangeur de chaleur (10) et le four (7) jusqu'à par exemple la température du flux (L) de l'alimentation de la séparation membranaire, comprise entre 50°C et 500°C, et de façon préférée entre 150°C et 350°C, puis le flux (N) ainsi obtenu balaye la membrane côté perméat.
- Le flux (O) contenant le gaz de balayage et les espèces qui ont traversé la membrane est refroidi et condensé sensiblement en totalité dans les échangeurs de chaleur (10) et (11), puis envoyé dans un ballon séparateur gaz-liquide (12), dont la pression est maintenue subatmosphérique grâce à l'unité de mise sous vide (14). La phase liquide (Q) extraite du ballon de décantation constitue le flux (I) qui est renvoyé par la pompe (13) en amont de la zone d'isomérisation. Le flux (H) de tête du dé-isohexaniseur est pompé par la pompe (5) pour obtenir le flux (K), réchauffé et vaporisé dans l'échangeur (6) et le four (7), pour obtenir une alimentation (L) du séparateur membranaire (8). Le rétentat à haut indice d'octane issu de (8) est refroidi dans les échangeurs de chaleur (6) et (9), pour obtenir le flux (J) envoyé au pool essence.

b) Le gaz de balayage peut aussi être un incondensable, par exemple un mélange comprenant au moins un des éléments suivants : hydrogène, méthane, éthane. La figure 4 illustre cette variante:

Le flux (R) de gaz de balayage est chauffé dans l'échangeur (10), et le four (7) jusqu'à environ la température du flux (L), comprise entre 50°C et 500°C et de façon préférée entre 150°C et 350°C, puis le flux (N) ainsi obtenu balaye la membrane côté perméat.

Le flux (O) comprenant ce gaz et les espèces qui ont traversé la membrane est refroidi et partiellement condensé dans les échangeurs (10) et (11) jusqu'à une température permettant la séparation gaz/liquide des espèces à au moins 5 atomes de carbone qui ont traversé la membrane et du gaz de balayage dont la température de condensation est souvent bien plus faible.

En sortie du ballon séparateur (12), on récupère un liquide (Q), pompé et recyclé en amont de la zone d'isomérisation, et un flux (P) gazeux, qui est comprimé par le compresseur (15) et recyclé vers le perméateur (8).

En variante, on peut alimenter comme gaz de balayage un gaz riche en hydrogène, qui en sortie du perméateur alimente directement l'unité d'isomérisation, de préférence par écoulement naturel, sans condensation d'hydrocarbures. Ce gaz de balayage peut alors être récupéré en tête de la colonne de stabilisation, éventuellement purifié par condensation et élimination de propane et/ou butane et/ou autres hydrocarbures légers, puis, après recompression, recyclé au balayage de la membrane.

Une autre option consiste à ne pas recycler ce flux d'hydrogène et/ou d'incondensables en prélevant le débit de balayage nécessaire sur le réseau d'hydrogène ou de gaz combustible de la raffinerie ou d'une unité voisine. Après séparation des espèces à au moins 5 atomes de carbone qui ont traversé la membrane, les incondensables peuvent alors être envoyés à la torche ou au réseau de gaz combustible. Cette option présente l'avantage, de par l'utilisation d'un circuit de balayage sans recyclage, de faire l'économie d'un compresseur.

c) Le gaz de balayage peut également être un mélange d'hydrocarbures non recyclable vers l'isomérisation. Ces hydrocarbures pouvant être de tous types avec des répartitions quelconques en famille chimique, et ayant un nombre d'atomes de carbone compris typiquement entre 1 et 18. On veille toutefois à ce que les pressions partielles de n-paraffines côté perméat soient notablement plus basses (par exemple d'au moins 0,5 MPa, ou même de 1 à 3 MPa) à la pression partielle correspondante de n-paraffines côté rétentat.

Selon la figure 5, le flux (R) d'hydrocarbures est vaporisé et chauffé dans l'échangeur (10) et le four (7) jusqu'à la température du flux (L), comprise entre 50°C et 500°C, et de façon préférée entre 150°C et 350°C, puis le flux (N) ainsi obtenu balaye la membrane côté perméat. Le flux (O) contenant le gaz de balayage et les espèces qui ont traversé la membrane est refroidi dans l'échangeur (10) et envoyé vers une section de séparation (15).

En sortie de la section de séparation (15), on obtient le flux (R), composé des hydrocarbures servant au balayage, et recyclé vers le perméateur (8), et un flux (Q), composé principalement des espèces à 5 atomes de carbone qui ont traversé la membrane, recyclé via la pompe (13) en amont de la zone d'isomérisation.

La section de séparation (15) peut mettre en œuvre l'une quelconque, ou plusieurs des techniques de séparation d'hydrocarbures connues de l'homme de l'art telles que la distillation et/ou la séparation liquide vapeur.

Tout type de membrane permettant de faire la séparation entre les paraffines linéaires et les paraffines branchées, que ce soit des membranes organiques ou polymères (par exemple, la membrane PDMS 1060 de Sulzer Chemtech Membrane Systems, Friedrichsthaler Strasse 19, D-66540, Neunkirchen, Allemagne) inorganiques, céramiques ou minérales (composées par exemple au moins en partie de zéolithe, silice, alumine, verre ou carbone), ou composites constituées de polymère et d'au moins un composé inorganique (par exemple, la membrane PDMS 1070 de Sulzer Chemtech Membrane Systems), peut être utilisé dans le cadre de cette invention.

De nombreux travaux de la littérature font référence aux membranes à base de films zéolithiques de type MFI, qui permettent de séparer de manière très efficace les paraffines linéaires des paraffines branchées grâce à un mécanisme de sélectivité diffusionnelle.

Tous les types de membrane à base de zéolithes MFI, présentent une sélectivité n/isoparaffines, en particulier pour la séparation normal pentane/isopentane, que ce soient les membranes à base de silicalite à base de zéolithe MFI complètement désaluminée (Vroon et al "Transport Properties of Alkanes through Ceramic Thin Zeolithes MFI membranes" (Propriétés de transport des Alkanes a travers de fines membranes céramiques en zéolithe MFI), revue "Journal of Membrane Science" (Revue sur la Science des Membranes, Editeur : Elsevier Science B.V., P.O. Box 211, 1000 AE Amsterdam, Pays Bas), 113, 1996, 293-300; Van de Graaf et al : "Effect of operating conditions and membrane quality on the separation

performances of composite silicalite-1 membranes" revue "Industrial Engineering Chemistry Research (Recherche en Ingénierie Chimique Industrielle, Editeur : American Chemical Society, 1155 16th Street, N.W., Washington, DC 20036, USA), 37, 1998, 4071-4083), ou celles à base de zéolithes ZSM-5 natives (Coronas et al :
5 "Separations of C4 and C6 isomers in ZSM-5 Tubular Membranes", revue "Industrial Engineering Chemistry Research", précitée, 37, 1998, 166-176), ou celles ayant été échangées avec des ions de type H⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Ca⁺ ou Ba⁺ (Aoki et al : "Gas Permeation Properties of ion-exchanged ZSM-5 zeolites Membranes" (Propriétés de perméation gazeuse des membranes zéolithiques ZSM-5 échangées par échange
10 d'ions), revue "Microporous Mesoporous Materials" (Matériaux microporeux et mésoporeux, Editeur : Elsevier Science B.V., P.O. Box 211, 1000 AE Amsterdam, Pays Bas), 39, 2000, 485-492).

Les valeurs publiées de sélectivité n-C4/i-C4 en mélange, obtenues avec ce type de membranes, varient entre 10 (Van de Graaf et al., 1998, précité) et 50 (Keizer et al.,
15 1998, précité; Vroon et al., 1996, précité), suivant les conditions opératoires.

Les sélectivités de séparation observées avec des membranes à base de zéolithes MFI appliquées à la séparation n-hexane / diméthylbutane sont encore plus élevées : 200 à 400 (Coronas et al, 1998, précité), voire plus.

On peut également envisager d'utiliser des membranes à base de zéolithe de type
20 structural LTA, zéolithe qui possède une très bonne sélectivité de forme vis à vis des normales paraffines.

Si toutes les membranes précitées sont sélectives pour les séparations n/iso paraffines légères, et en particulier pour la séparation n-pentane/isopentane, la sélectivité et la perméabilité peuvent varier notablement d'une membrane à l'autre.
25 L'homme du métier pourra de préférence, pour une membrane particulière, déterminer la sélectivité de la séparation n/iso, en particulier celle de la séparation : n-pentane/isopentane, ainsi que le flux de perméation utilisable, par des essais de laboratoire relativement simples.

30 L'invention n'est pas limitée à la présente description, et l'homme du métier pourra utiliser notamment toutes variantes évidentes, et tous équivalents techniques connus ou résultant directement d'éléments connus.

Ainsi, on ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant le déisohexaniseur à 3 effluents par deux colonnes de distillation successives, typiquement : un
35 déisohexaniseur à 2 effluents, dont la sortie de tête comprend les pentanes et l'hexane di-branché, et la sortie de fond comprend notamment le normal hexane et

les hexanes mono-branchés, suivi d'une seconde colonne de fractionnement de cette sortie de fond, en un courant de tête (identique et/ou jouant le même rôle que le soutirage latéral du déisohexaniseur à 3 effluents), comprenant spécifiquement le normal hexane et les hexanes mono-branchés, et un courant de fond comprenant
5 essentiellement des hydrocarbures plus lourds.

De même, on ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant le déisohexaniseur à 3 effluents par deux colonnes de distillation successives, typiquement un dénormal-hexaniseur à 2 effluents, dont la sortie en fond comprend typiquement les produits plus lourds que le normal hexane, suivi d'une seconde
10 colonne de fractionnement du courant de tête pour séparer spécifiquement un nouveau courant de fond comprenant essentiellement le normal hexane et les hexanes mono-branchés (courant identique et/ou jouant le même rôle que le soutirage latéral du déisohexaniseur à 3 effluents).

15 Exemples :

Exemple 1, selon l'invention :

L' exemple 1 illustre l'invention dans l'une des variantes préférées, dans laquelle le gaz de balayage utilisé au niveau de la membrane est constitué par le soutirage
20 latéral du dé-isohehexaniseur.

Le bilan matière est obtenu par simulation sur ordinateur et utilise le programme de simulation PRO II de la société SIMSCI-ESSCOR, 26561 Rancho Parkway South, Lake Forest, CA 92630, USA. La composition des différents flux est donnée sur le tableau 1, l'arrangement global du procédé est celui de la figure 1, et l'arrangement
25 détaillé de la mise en œuvre du perméateur à membrane est celui représenté en figure 3.

La membrane utilisée dans le perméateur (8) est composée d'une couche sélective à base de zéolithe de type MFI supportée sur un tube alumine (référence commerciale T1 70 de la société EXEKIA, B.P.1, F-65460 Bazet, France) d'une
30 surface de 5000 m².

La première partie du texte de l'exemple se suit au moyen de la figure 1.

La charge (A) d'un débit de 62181 kg/h d'hydrocarbures additionnée de 372 kg/h d'hydrogène est mélangée avec un flux de recyclage (I) d'un débit de 68761 kg/h.

Le flux résultant est introduit dans la section d'isomérisation (1) conventionnelle à
35 deux réacteurs contenant un catalyseur de type platine sur alumine chlorée, de

référence IS 612 A, commercialisé par la société AXENS, Rueil-Malmaison, France, ou il est isomérisé sous 3 MPa et 150°C.

Après stabilisation, l'effluent (E) de la section d'isomérisation, alimente le dé-isohexaniseur

5 (3) avec un débit de 128576 kg/h.

Le dé-isohexaniseur a une efficacité de séparation de 60 étages théoriques et fonctionne avec un rapport molaire débit de reflux sur charge de 4,3.

La charge est introduite au plateau 20 du dé-isohéxaniseur.

Le soutirage latéral (G) est prélevé au plateau 42 avec un débit de 46998 kg/h.

10 Ce soutirage latéral (G) sert de gaz de balayage côté perméat de la membrane pour améliorer le flux des espèces qui perméent au travers de la membrane, comme l'illustre la figure 3.

Le flux (F) de fond de colonne, d'un débit de 6579 kg/h et contenant majoritairement des naphthènes est envoyé vers la zone de stockage et de mélange (pool) d'essence.

15 Le distillat liquide de tête (H), d'un débit de 75000 kg/h entre dans la zone de séparation par membrane à la température de 37 °C, à la pression absolue de 0,28 MPa.

La suite du texte du présent exemple se suit sur la figure 3.

20 Ce flux (H) est repris par la pompe (5) qui monte sa pression à 1,3 MPa, puis il est chauffé dans l'échangeur charge effluent (6), vaporisé et chauffé dans le four (7) jusqu'à la température de 300 °C.

Le flux (L) vapeur ainsi obtenu alimente le perméateur à membrane (8).

25 Le rétentat (M) d'un débit de 53236 kg/h, appauvri en normal pentane passe dans l'échangeur charge effluent (6) et est refroidi dans le refroidisseur (9) avant d'être envoyé au pool essence.

Le flux (G) de liquide soutiré au plateau 42 du dé-isohexaniseur à la pression de 0,36 MPa et à la température de 114 °C, est chauffé dans l'échangeur charge effluent (10) puis vaporisé et chauffé dans le four (7) jusqu'à la température de 300 °C.

30 Le flux (N) vapeur résultant doit de préférence avoir sensiblement la même température que le flux (L) car le matériau de la membrane est sensible aux écarts thermiques.

Ce flux (N) est introduit côté perméat de la membrane à contre courant du flux (L) dans une version préférée de l'invention.

L'effluent (O) d'un débit de 68761 kg/h, enrichi en normal pentane est refroidi dans l'échangeur charge effluent (10), et condensé sensiblement en totalité dans le condenseur (11).

5 Le système de mise en vide (14) est connecté au ballon (12) et maintient une pression de 0,09 MPa.

Le système de mise en vide (14) peut être à un ou plusieurs étages, et peut utiliser l'une quelconque des techniques connues de l'homme de l'art, par exemple un éjecteur à vapeur, une pompe à anneau liquide, ou une pompe à vide.

10 Le liquide (I) contenant les espèces contenus dans le flux (G) dont le normal hexane et les paraffines à 6 atomes de carbone mono branchées (les 2 et 3-méthylpentane), ainsi que les espèces qui ont traversé la membrane, dont le normal pentane, est collecté en fond du ballon (12), repris par la pompe (13) et renvoyé en amont de la zone d'isomérisation (1).

15 Le tableau 1 ci dessous donne les compositions détaillées des flux A; I; E; G; F; H; M

TABLEAU 1

Composition en % masse des flux							
	A	I	E	G	F	H	M
Isobutane	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1
Normal Butane	1,9	0,0	0,3	0,0	0,0	0,5	0,7
Isopentane	14,4	10,0	26,8	0,0	0,0	46,0	51,9
Normal pentane	30,6	21,3	12,0	0,0	0,0	20,6	1,4
Cyclopentane	1,5	0,3	0,8	0,0	0,0	1,4	1,6
2,2-Diméthylbutane	0,4	0,0	10,7	0,0	0,0	18,3	25,8
2,3-Diméthylbutane	1,3	3,1	4,9	4,5	0,3	5,6	7,9
2-Méthylpentane	9,9	18,7	14,2	27,4	2,1	7,0	9,9
3-Méthylpentane	6,6	14,5	8,2	21,3	3,0	0,5	0,7
Normal hexane	21,0	10,9	6,1	15,9	5,7	0,0	0,0
Méthylcyclopentane	5,2	9,7	5,8	14,3	11,0	0,0	0,0
Benzène	2,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cyclohexane	3,3	10,8	7,5	15,8	33,1	0,0	0,0
C7+	1,5	0,7	2,6	0,8	44,8	0,0	0,0

Exemple 2, selon l'art antérieur, et comparaison :

Le tableau 2 ci dessous compare les performances du procédé d'isomérisation selon l'art antérieur (sans séparation par membrane) et selon l'invention, toutes choses étant égales par ailleurs, tant en terme de quantité de catalyseur et de conditions opératoires des réacteurs d'isomérisation, qu'en termes de caractéristiques de la colonne de stabilisation et du dé-isohexaniseur.

La mise en place du perméateur à membrane conformément à l'invention s'accompagne d'un gain de plus de 4 points sur le RON et le MON, pour un rendement en essence comparable.

TABLEAU 2

	Sans perméateur (art antérieur)	Avec perméateur (selon l'invention)
Débit vers pool essence en kg / h	59904	59815
RON	86,7	91,0
MON	82,8	87,0
Masse volumique en kg/m ³	654,3	653,7

REVENDEICATIONS

- 1- Procédé de production d'essence à haut indice d'octane à partir d'une charge hydrocarbonée ayant majoritairement de 5 à 7 atomes de carbone, comprenant une
- 5 majorité de normales paraffines, iso-paraffines, et composés naphténiqes, et une minorité de composés aromatiques, dans lequel on introduit dans une unité d'isomérisation (1) une partie au moins de la charge et/ou de la charge après séparation d'une partie au moins des paraffines branchées, et l'on récupère un effluent (C) enrichi en paraffines multi-branchées, on envoie l'effluent (C) dans une
- 10 colonne de stabilisation (2) d'où l'on sort en tête des gaz légers (D) comprenant des hydrocarbures ayant moins de 5 atomes de carbone, et en fond un flux (E) qui est envoyé dans une colonne de distillation appelée dé-isohexaniseur (3), de laquelle on extrait au moins deux flux:
- a) en tête un flux (H) contenant majoritairement un mélange de normal pentane,
- 15 d'isopentane, et de paraffines en C6 di-branchées,
- b) en soutirage latéral ou en fond, un flux (G) comprenant une majorité de normal hexane et de paraffines en C6 mono-branchées, qui est, au moins en partie, recyclé à l'unité d'isomérisation (1) et/ou envoyé vers une zone de stockage et de mélange de naphta pétrochimique,
- 20 c) optionnellement, en fond de colonne, un flux (F) contenant une majorité de paraffines branchées en C7, cyclohexane et naphténes,
- puis l'on dirige le flux de tête (H) vers une unité de séparation (4) par une membrane sélective vis à vis de la séparation normal pentane / isopentane, avec balayage du perméat par un gaz comprenant au moins un hydrocarbure, et comprenant
- 25 notamment:
- soit une partie au moins du flux G et de l'hydrogène,
 - soit un gaz incondensable comprenant de l'hydrogène ou du méthane ou de l'éthane,
 - soit un gaz riche en hydrogène qui alimente directement en sortie l'unité
- 30 d'isomérisation,
- on récupère un mélange de cet hydrocarbure avec le perméat, en sortie de l'unité de séparation par membrane, que l'on recycle au moins en partie à l'unité d'isomérisation et/ou que l'on envoie vers la zone de stockage et de mélange de naphta pétrochimique,

et l'on extrait de l'unité de séparation (4) un rétentat (J) appauvri en normal pentane, contenant en majorité de l'isopentane et des paraffines en C6 di-branchées, qui est dirigé vers une zone de stockage et de mélange d'essence.

5 2- Procédé selon la revendication 1 dans lequel la charge hydrocarbonée est introduite au moins en partie au niveau de la colonne de stabilisation (2), et/ou au niveau du dé-isohexaniseur (3).

3- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans lequel la
10 séparation par membrane est de type perméation vapeur ou pervaporation.

4- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel la séparation par membrane est un procédé membranaire hyperbare de type hyperfiltration ou osmose inverse, ou nanofiltration.

15

5- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel l'unité de séparation par membrane utilise une membrane à base de zéolithes de type MFI ou ZSM-5, natives ou ayant été échangées avec des ions du groupe constitué par : H⁺; Na⁺; K⁺; Cs⁺; Ca⁺; Ba⁺

20

6- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel l'unité de séparation par membrane utilise une membrane à base de zéolithes de type LTA

7- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel l'unité de
25 séparation par membrane utilise une membrane polymère ou composite constituée de polymères et d'au moins un matériau inorganique.

8- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le dé-isohexaniseur est une colonne à parois internes duquel sont soutirés au moins trois
30 flux : (H) en tête, (G) en soutirage latéral, et (F) en fond.

1/3

FIG.1

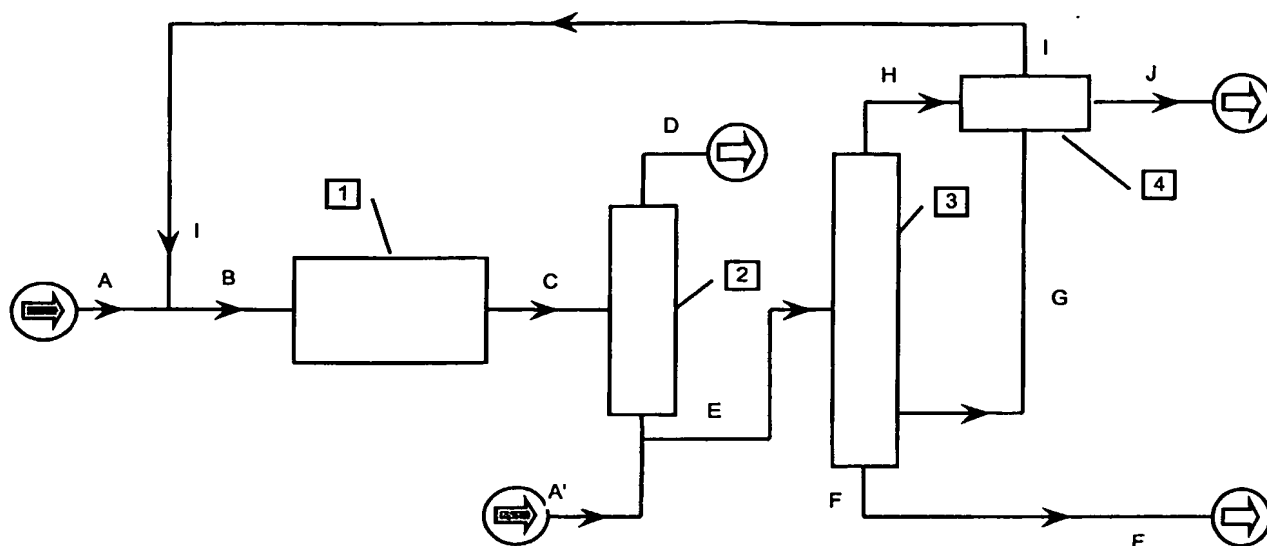
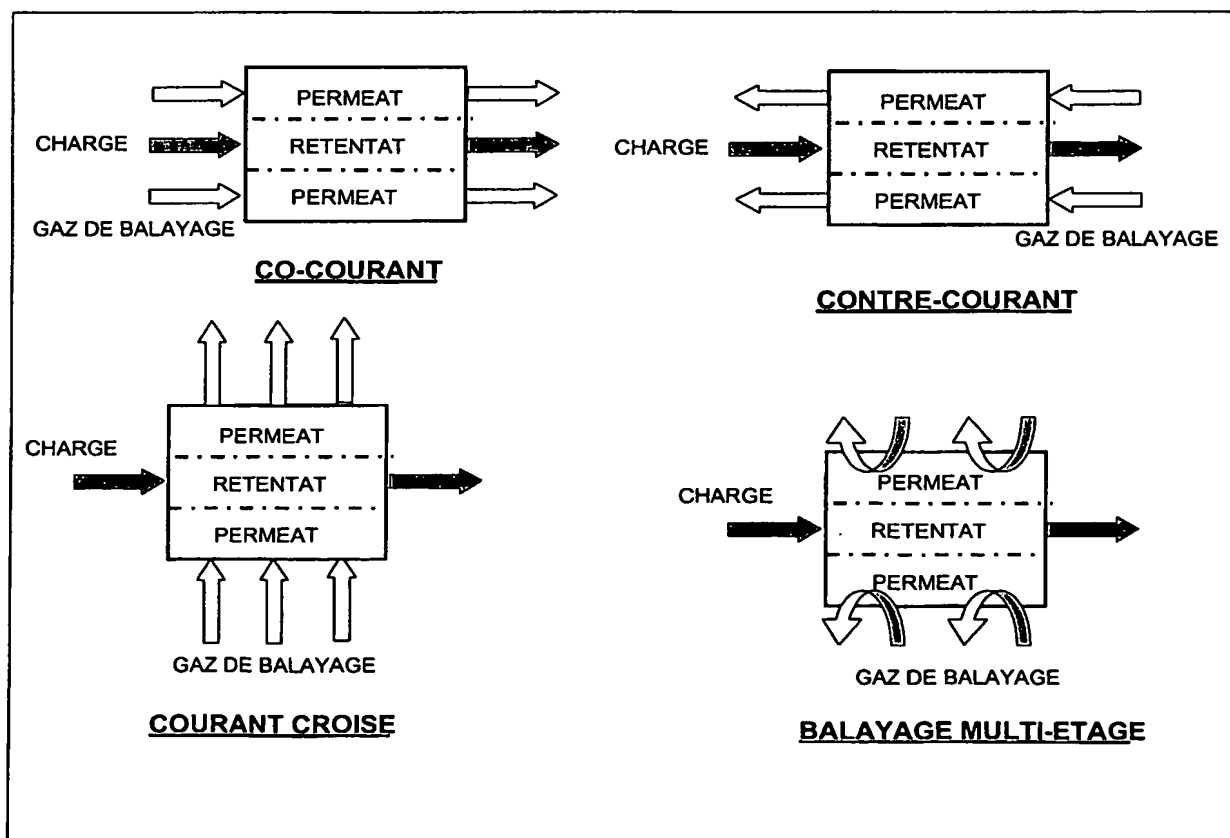


FIG.2



2/3

FIG.3

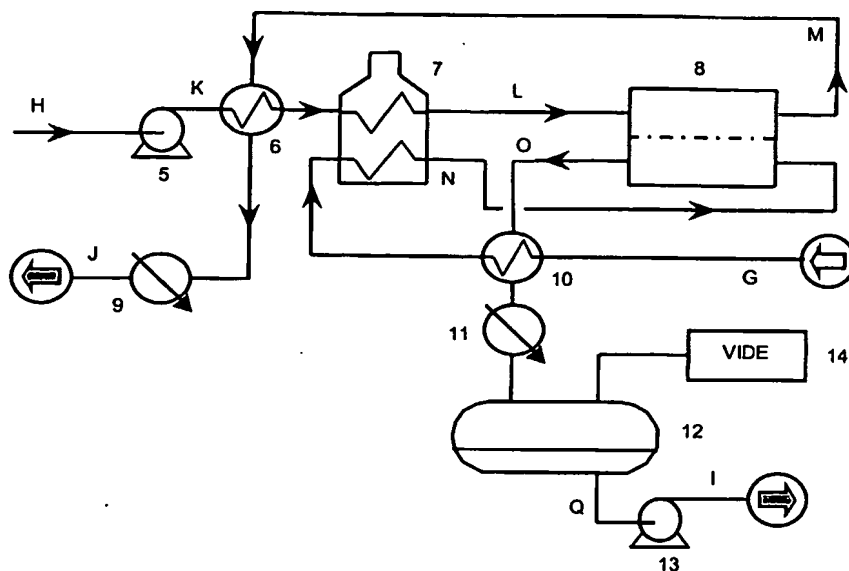


FIG.4

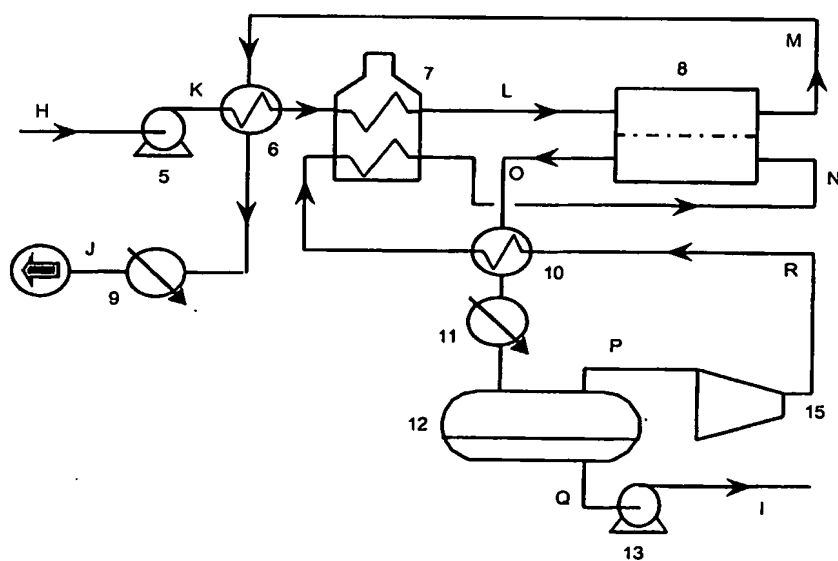
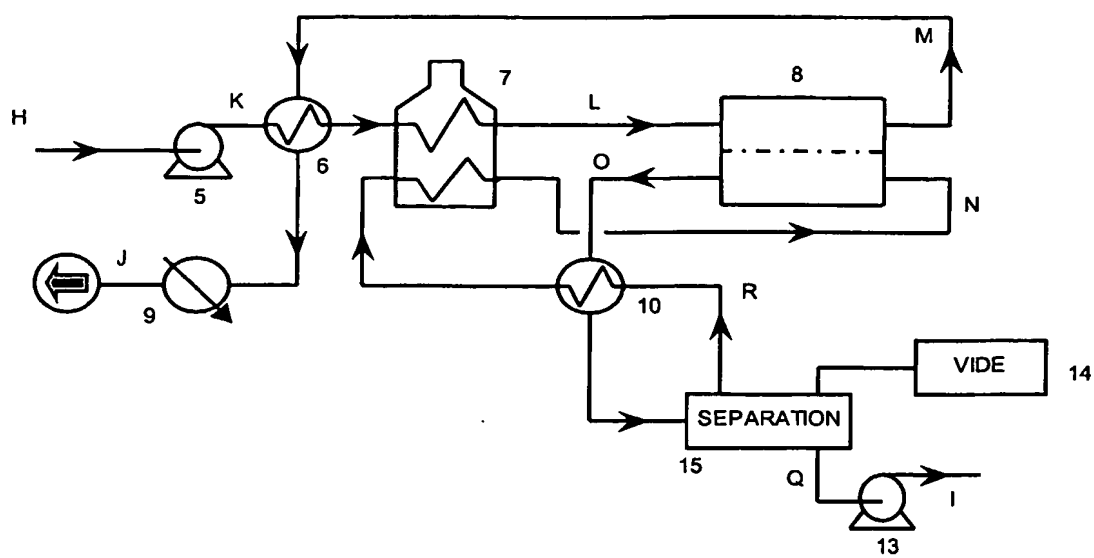


FIG.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/002885

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10G45/58 C10G31/11 B01D71/02 B01D71/06 C07C9/18
C10G67/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10G B01D C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 488 757 A (UOP INC) 3 June 1992 (1992-06-03) page 4, line 37 - page 5, line 21; figure 1	1-8
Y	US 6 156 950 A (MILLOT BENOIT ET AL) 5 December 2000 (2000-12-05) * colonne 4, ligne 50 - colonne 5, ligne 25; colonne 9, ligne 66 - colonne 10, ligne 50 *	1-7
Y	EP 1 205 460 A (UOP LLC) 15 May 2002 (2002-05-15) cited in the application page 10, column 17, line 56 - page 10, column 18, line 20	8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 March 2005

Date of mailing of the international search report

11/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cagnoli, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/002885

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0488757	A	03-06-1992	US 5146037 A	08-09-1992
			AT 106374 T	15-06-1994
			CA 2056597 A1	30-05-1992
			DE 69102249 D1	07-07-1994
			DE 69102249 T2	15-09-1994
			EP 0488757 A1	03-06-1992
			ES 2055548 T3	16-08-1994
			US 5245102 A	14-09-1993
<hr/>				
US 6156950	A	05-12-2000	FR 2771418 A1	28-05-1999
			BR 9805035 A	07-12-1999
			CN 1226547 A	25-08-1999
			DE 69818201 D1	23-10-2003
			DE 69818201 T2	01-04-2004
			EP 0922748 A1	16-06-1999
			JP 11236574 A	31-08-1999
<hr/>				
EP 1205460	A	15-05-2002	US 6395950 B1	28-05-2002
			AT 266612 T	15-05-2004
			DE 60103230 D1	17-06-2004
			EP 1205460 A1	15-05-2002
			ES 2220678 T3	16-12-2004
			PT 1205460 T	31-08-2004
			TR 200401463 T4	21-07-2004
			US 6472578 B1	29-10-2002
<hr/>				

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/002885

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C10G45/58 C10G31/11 B01D71/02 B01D71/06 C07C9/18
C10G67/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C10G B01D C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 488 757 A (UOP INC) 3 juin 1992 (1992-06-03) page 4, ligne 37 - page 5, ligne 21; figure 1	1-8
Y	US 6 156 950 A (MILLOT BENOIT ET AL) 5 décembre 2000 (2000-12-05) * colonne 4, ligne 50 - colonne 5, ligne 25; colonne 9, ligne 66 - colonne 10, ligne 50 *	1-7
Y	EP 1 205 460 A (UOP LLC) 15 mai 2002 (2002-05-15) cité dans la demande page 10, colonne 17, ligne 56 - page 10, colonne 18, ligne 20	8

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 mars 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/04/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cagnoli, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/002885

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0488757 A	03-06-1992	US 5146037 A	08-09-1992
		AT 106374 T	15-06-1994
		CA 2056597 A1	30-05-1992
		DE 69102249 D1	07-07-1994
		DE 69102249 T2	15-09-1994
		EP 0488757 A1	03-06-1992
		ES 2055548 T3	16-08-1994
		US 5245102 A	14-09-1993
US 6156950 A	05-12-2000	FR 2771418 A1	28-05-1999
		BR 9805035 A	07-12-1999
		CN 1226547 A	25-08-1999
		DE 69818201 D1	23-10-2003
		DE 69818201 T2	01-04-2004
		EP 0922748 A1	16-06-1999
		JP 11236574 A	31-08-1999
EP 1205460 A	15-05-2002	US 6395950 B1	28-05-2002
		AT 266612 T	15-05-2004
		DE 60103230 D1	17-06-2004
		EP 1205460 A1	15-05-2002
		ES 2220678 T3	16-12-2004
		PT 1205460 T	31-08-2004
		TR 200401463 T4	21-07-2004
		US 6472578 B1	29-10-2002